

NITRIFIKATION I BIOBÄDD

Puls och stegsvarsförsök utförda på Sjölundaverket i maj 1997

Torsten Wik
Institutionen för reglerteknik
Chalmers Tekniska Högskola
S-412 96 Göteborg

16 september 1997

Sammanfattning

På en nitrifierande biobädd i pilotskala utfördes i maj 1997 ett pulssvarsförsök vid ett högt flöde, ett pulssvarsförsök vid ett lågt flöde, en stegökning i inkommande ammoniumhalt vid det höga flödet och en stegändring i flöde från den låga nivån till den höga. Vid försöken togs täta prover på utgående vatten, och även prover på inkommande vatten.

Pulssvaren som utfördes visar att medeluppehållstiden, till skillnad från de flesta reaktorer, inte minskar omvänt proportionellt mot flödet utan något mindre. Detta kan förklaras med att bulkvolymen ökar med ökat flöde. Jämförelser mellan data och en modell, som tagits fram för att beskriva den snabba dynamiken i nitrifierande biobäddar, indikerar att flödet ej är laminärt samt att volymen bulkvatten ökar när flödet ökas.

Försöken med stegökningar i inkommande ammoniumhalt och i flöde gav mjuka responser i samtliga uppmätta ämnen. De transienta förloppen var likartade för båda försöken. Dock ökade utgående ammoniumhalt något snabbare vid en stegökningen i flöde. Ingen översläng i nitrithalt kunde observeras, vilket kunde tänkas ske om nitritoxidationen inte hängde med vid en ökad nitrifikation.

Simuleringar med den framtagna modellen och data från både pulssvars och stegvarsförsök på en biobädd vid Ryaverket har visat sig överensstämma väl. Jämförelser med de nu utförda experimenten visar att modellen klarar av att beskriva de utförda pulssvaren. Den uppmätta responsen i utgående ammoniumhalt vid en ökning i inkommande ammoniumhalt är dock långsammare än vad både modellen och pulssvaren ger. Halten löst kväve (ammonium, nitrit och nitrat) in till bädden var under detta försök konstant. Ändå minskar motsvarande utgående halt strax efter ökningen för att sedan återgå till samma nivå som i inkommande vatten. Samma observation gjordes för försöket med en stegökning i flöde. Detta indikerar en upplagring av kväve i biobädden. En tänkbar orsak är att ammonium adsorberas på och eventuellt i biofilmen.

Eftersom detta fenomen inte observerades vid försöken på Ryaverket bör orsaken vara skillnader i arbetsförhållanden och vattenkvalitet för bäddarna vid de två anläggningarna. Den mest framträdande skillnaden är i vattenkvalitet där anläggningen vid Sjölanda har ett betydligt hårdare vatten, högre pH och högre alkalinitet.

Innehåll

Introduktion	2
Beskrivning av anläggningen	2
Utförande av försöken	3
<i>Pulssvarsförsök</i>	3
<i>Stegökning i inkommande ammoniumhalt</i>	4
<i>Stegökning i inkommande flöde</i>	4
Modellering	4
<i>Jämförelse med data från Ryaverket</i>	6
Resultat	7
<i>Pulssvar</i>	7
<i>Stegökning i inkommande ammoniumhalt</i>	12
<i>Stegökning i inkommande flöde</i>	17
Slutsatser	19
Referenser	20
Appendix	21
Kalibrering av pumparna	21
Data från pulssvarsexperimenten	23
Data från stegökningen i inkommande ammoniumhalt	25
Data från stegökningen i inkommande flöde	27

Introduktion

Nitrifierande biobäddar, som placerats efter aktivslambassänger, följs ofta av ett denitrifierande processteg där stora mängder extern kolkälla tillsätts till en ganska stor kostnad. Styrningen för tillsättningen bör kunna förbättras om man har en modell av biobädden kan förutsäga variationer i nitrit och nitrathalt in till denitrifikationssteget.

En enkel modell har tagits fram där modellparametrar kan bestämmas genom att utföra pulssvarsförsök med spårämne. Simuleringar med denna modell har jämförts med försök utförda på en pilotanläggning på Ryaverket, Göteborg. Försöken var (förutom pulssvarsförsök som behövs för modelleringen): stegökningar i inkommande ammoniumhalt och ett försök där flödet ändrades stokastiskt kring en arbetspunkt. Endast inkommande och utgående ammoniumhalt uppmättes (med kontinuerliga ammoniummätare). Försöksdata och simuleringar överensstämde mycket bra. Detta beror dock till stor del på att de uppmätta halterna påverkas starkt av dynamiken i mätarna.

De främsta anledningarna till att ytterligare försök utförts, denna gång på pilotanläggningarna vid Sjölundaverket, är: Om modellen ger god överensstämmelse även på denna anläggning kan man tolka det som att modellen, som är fysikaliskt baserad, är relativt allmängiltig och användbar på fler biobäddar än just dessa pilotanläggningar. Ofta är det förändringarna i utgående nitrathalt som är intressanta. Eftersom nitrifikationen sker i två steg, via nitrit, bör man ta reda på om dynamiken i det andra steget är av betydelse eller om man direkt kan översätta ändringar i nitrifikationshastighet till ändringar i utgående nitrathalt. Därför mättes även nitrit och nitrathalter i de nya försöken. Dynamiken i ammoniummätarna i de tidigare försöken "maskerade" de verkliga värdena i utgående vatten. I dessa försök togs täta manuella prover av inkommande och utgående vatten för att slippa denna "maskering".

Beskrivning av anläggningen

Två likadana biobäddar, som benämns BB1 och BB2 i denna rapport, i pilotskala finns vid Sjölundaverket [1, 2]. Dessa har varit i drift under ett flertal år med inkommande vatten från verkets utgående vatten, och har en väl utvecklad nitrifierande biofilm. Varje bädd är cirkulär och flödet fördelas över bäddmaterialet med en tvåarmad roterande spridare. Möjlighet att parallellkoppla, seriekoppla och/eller använda recirkulation finns.

Följande data gäller för (en) biobädd:

Specifik area	145 m ² /m ³
Höjd bäddmaterial	3.6 m
Innerdiameter	3 m
Total area biofilm	3690 m ² (baserat på 145 m ² /m ³)
Spridarhastighet	0.5 rpm

Bäddmaterialet är MUNTERS PLASdek B 19, ett korsflödes bäddmaterial där vinkeln mot horisontalplanet är 60°. Enligt tillverkaren är den specifika arean 157 m²/m³, men tidigare har de angivit 140 m²/m³. Den ovan angivna specifika arean är en kompromiss som använts i denna rapport.

I tabell 1 presenteras de dagliga mätningar som gjordes på inkommande vatten till bäddarna (utgående från eftersedimenteringen på verket) under provdagarna. I tabellen finns även inlagda de värden som mättes upp vid stegsvarsförsöken som utfördes på Ryaverket.

Tabell 1: Koncentrationer i inkommande vatten till bäddarna

	Sjölunda		Rya	
	970512	970513	950615	960616
Total N (mg/l)	17.3	19.8	-	-
COD ofiltrerat (mg/l)	51	55	48	-
COD filtrerat (mg/l)	39	48	-	-
Alkalinitet (mg HCO ₃ ⁻ /l)	265	327	218	204
pH	7.95	7.9	7.49	-
Fe (mg/l)	0.78	0.53	-	-
SS (mg/l)	10	13	57.3	-
Total P ofiltrerat (mg/l)	0.16	0.04	-	-
Total P filtrerat (mg/l)	0.04	0.05	0.13	-
NH ₄ -N (mg/l)	15.4	19.5	21.3	17.9
NO ₂ -N (mg/l)	0.1	0.1	0.01	0.02
NO ₃ -N (mg/l)	0.1	0.3	0.04	-

Utförande av försöken

Innan försöken utfördes uppmättes pumpkurvor (flöde mot frekvens) för de frekvensstyrda pumparna till de två bäddarna. Detta skedde genom att först ställa in en frekvens. Sedan, när flödet stabiliserats stängdes utloppet från uppsamlingskärlet för utgående vatten och tiden för en viss volymökning i kärlet noterades. De uppmätta värdena stämde väl överens med de linjära förhållande mellan frekvens och flöde som uppmättes flera år tidigare. Resultaten finns presenterade i appendix. Samtliga försök utfördes på BB2.

Pulssvarsförsök

Två pulssvarsförsök utfördes, ett vid flödet 18 m³/h (22.2 Hz) och ett vid flödet 33 m³/h (40.0 Hz). Vid båda försöken tillsattes 4.42 g Li, löst i form av LiCl, i en 60 ml spruta som försetts med en tunn slang vilken fördes ned i en ventil på sugsidan av pumpen. Prover togs sedan från provtagningskranen i utflödet med täta intervall i 100 ml provflaskor.

Stegökning i inkommande ammoniumhalt

Stegökningen i inkommande ammoniumhalt åstadkoms genom att först låta bäddarna arbeta i serie (BB1-BB2) och sedan ändra till parallellkoppling genom att först öppna ventilen för inkommande till BB2 och sedan stänga flödet från BB1. Omställningen tog endast några sekunder. Flödet genom BB2, som bestäms av pumpen för denna oavsett var inkommande vatten tas ifrån, var 33 m³/h under hela försöket.

Proverna som togs av inkommande och utgående vatten, både före och efter ändringen, analyserades m a p NH₄⁺, NO₃⁻ och NO_x⁻ (NO₃⁻ + NO₂⁻). De presenterade halterna av nitrat har bestämts som differensen mellan nitritmätningarna och de för nitrit och nitrat.

Observera att detta sätt att öka halten inkommande ammonium även medför kraftiga stegändringar i inkommande nitrathalt (sänkning), nitrihalt (sänkning) och alkalinitet (ökning).

Stegökning i inkommande flöde

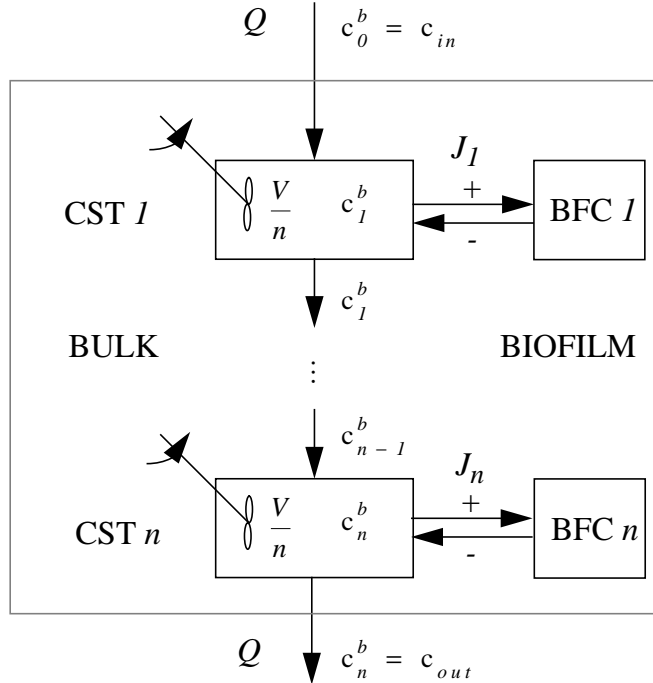
Ökningen i flöde från 18 m³/h till 33 m³/h åstadkoms genom att ändra frekvensen till pumpen. Ändringen tog några sekunder att genomföra. Prover som togs av inkommande och utgående vatten analyserades m a p NH₄⁺ och NO_x⁻.

Denna stegökning medförde naturligtvis stegökningar i belastning av alla ämnen.

Modellering

Ett sätt, som använts i ett flertal studier [9, 4, 12, 13, 10, 7, 8], att modellera en biobädd är att dela upp den i en serie av n idealt omrörda tankreaktorer (CSTR), vardera med volymen V/n där V är totala volymen bulk. Sedan är en naturlig fortsättning att modellera varje CSTR som en idealt omrörd tank (CST) där innehållet är i kontakt med en plan biofilm med arean A/n , där A är den totala ytan biofilm i bädden. Mellan bulken och

biofilmen är ett massflöde J av substrat (ammonium, syre etc). I figur 1 illustreras denna modellansats.



Figur 1: *Illustration av modellstrukturen.*

Om vi gör följande antaganden

- biofilmen har en tjocklek L och en volymandel ϵ av vatten i hela bädden,
- koncentrationerna c av substrat i biofilmen varierar kontinuerligt med djupet i biofilmen,
- diffusionen sker enligt Ficks lag med konstanta värden på diffusionskoefficienterna D ,
- det är inget diffusionsmotstånd mellan biofilmen och bulken,

ger det följande modellekvationer med $j = 1, 2, \dots, n$ [10]:

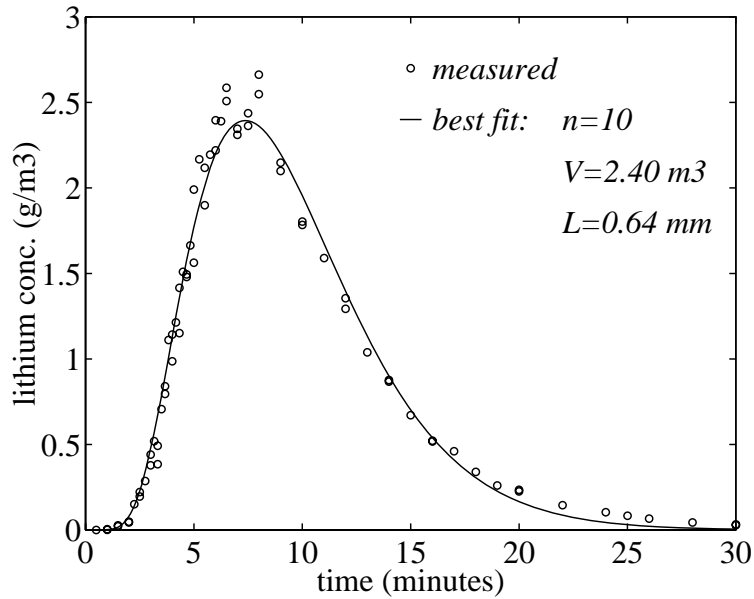
$$\begin{aligned}
 (V/n) \frac{d}{dt} c_j^b &= Q(c_{j-1}^b - c_j^b) - J_j \\
 \epsilon \frac{\partial c_j}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} - r(x, c_j), \quad 0 < x < L \\
 J_j(t) &= (A/n) D \frac{\partial}{\partial x} c_j(L, t) \\
 \frac{\partial}{\partial x} c_j(0, t) &= 0, \quad c_j(L, t) = c_j^b(t)
 \end{aligned}$$

där c^b är koncentrationen av substrat i bulken, Q är flödet genom bädden, x är avståndet från biofilmens underlag och r är den specifika reaktionshastigheten för nitrifikationen. Vid spårämnesförsök sker ingen reaktion och r är då noll.

Jämförelse med data från Ryaverket

Den beskrivna modellen har framgångsrikt använts för att beskriva pulssvar gjorda på en pilotanläggning vid Ryaverket [10]. Som spårämne användes även då litiumklorid. Diffusionskonstanten i modellen för LiCl sattes till 80% av värdet i vatten. Simulerade pulssvar är dock ganska okänslig för värdet på denna parameter [11].

Genom att minstakvadratanpassa simulerade pulssvar till de uppmätta kunde lämpliga värden på V , n och L skattas då vatteninnehållet ϵ antogs vara 0.3. Dessa anpassningar visas i figurerna 2 och 3.

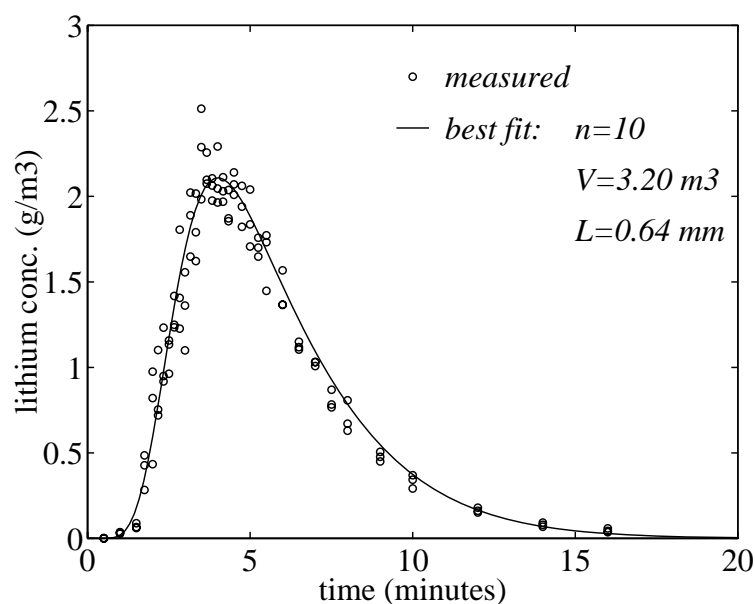


Figur 2: Uppmätta och simulerade pulssvar för pilotanläggningen på Ryaverket vid flödet 7.3 l/s.

De skattade värdena har sedan använts för att modellera stegändringar i inkommande ammoniumhalt. I modellen antogs att 4.33 g O_2 krävs för att nitrifiera 1 gN- NH_4 , att syrekoncentrationen i bulken var den samma som mättnadskoncentrationen i vatten, och att reaktionshastigheten beskrivs av

$$r_j = X \frac{\mu_m}{Y} \frac{c_{j,NH_4}}{1.0 + c_{j,NH_4}} \frac{c_{j,O_2}}{0.4 + c_{j,O_2}} \quad (1)$$

där X är koncentrationen av nitrifierare i biofilmen, μ_m är maximala tillväxthastigheten för nitrifierarna och Y är deras utbyteskoefficient.



Figur 3: Uppmätta och simulerade pulssvar för pilotanläggningen på Ryaverket vid flödet 14.5 l/s.

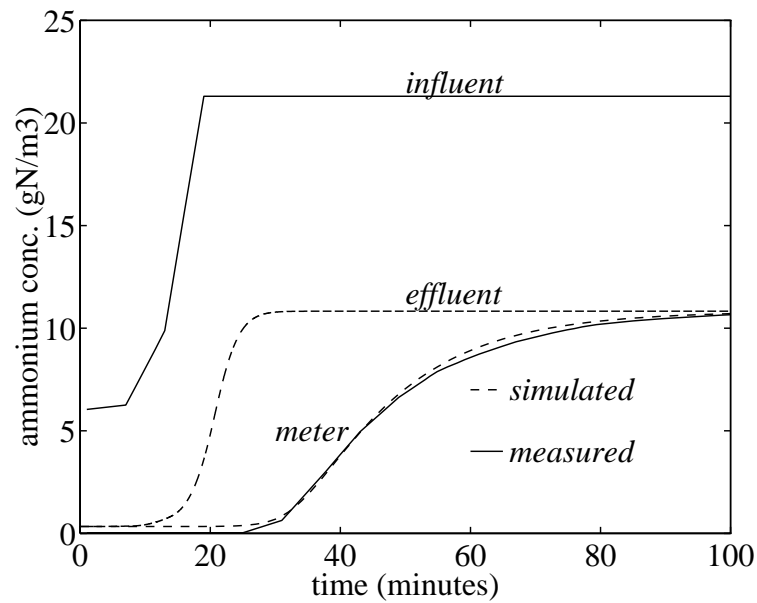
Med denna modell och de värden som skattats från pulssvaren simulerades stegsvar som jämfördes med stegsvar som uppmätts med kontinuerliga ammoniummätare, se figurerna 4 och 5. I jämförelserna justerades bakteriekoncentrationen X så att den stationära utgående ammoniumhalten överensstämde med den uppmätta. Överensstämmelsen är bra, men observera att det simulerade svaret i utgående vatten har använts som invärden till en (fysikalisk och separat validerad) modell av mätaren, som har ganska långsam dynamik [10].

Resultat

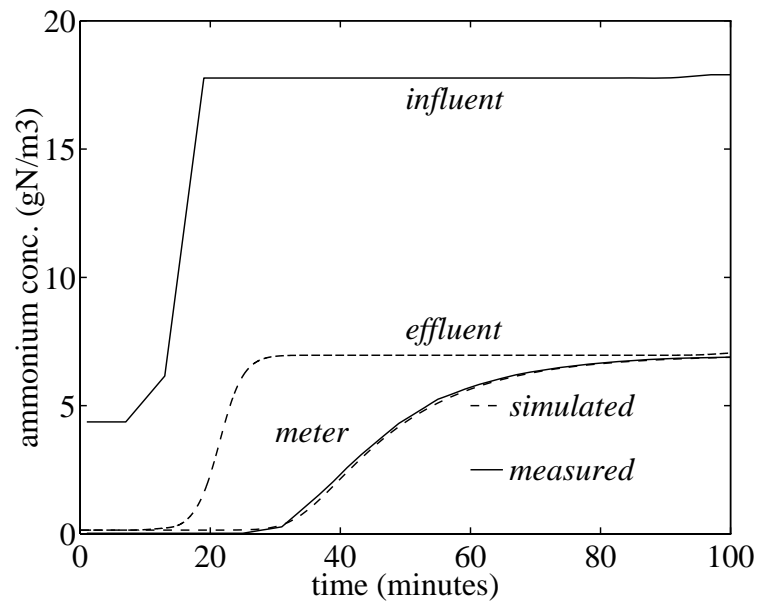
Resultaten av mätningarna presenteras bara grafiskt i detta avsnitt. I appendix finns värdena tabellerade tillsammans med några kommentarer. De grafiskt presenterade värdena är kompenserade för döttider i tilledningsrören, se appendix.

Pulssvar

De uppmätta koncentrationerna från pulssvaren presenteras i figurerna 6 och 7. Integreras kurvorna (efter att litiumkoncentrationen innan försöket subtraherats) med trapetsmetoden och multipliceras med flödet får man ett mått på den ackumulerade mängden litium i utflödet. För flödet 18 m³/h är denna mängd 4.51 g och för flödet 33 m³/h är den 4.81 g,



Figur 4: Uppmätta och simulerade stegsvar för pilotanläggningen på Ryaverket.

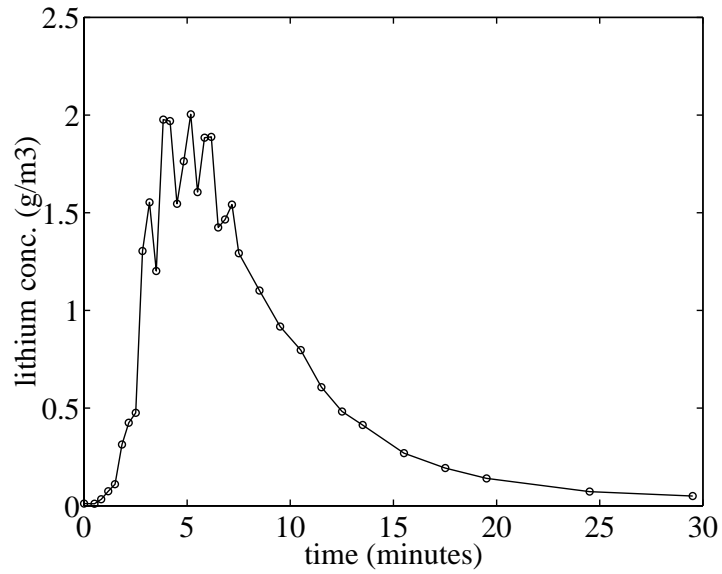


Figur 5: Uppmätta och simulerade stegsvar för pilotanläggningen på Ryaverket.

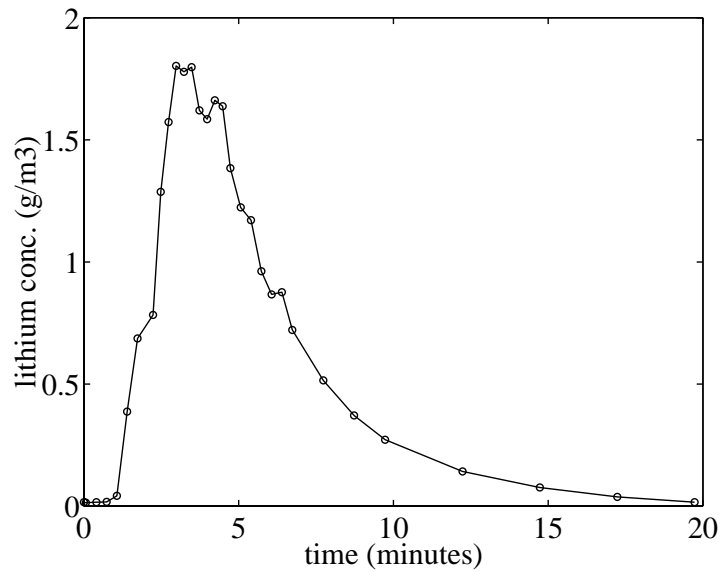
d v s två respektive nio procent mer än vad som tillsattes.

De uppmätta pulssvaren visar samma tendens som de vid Ryaverket uppmätta: mjuk ökning, mjuk minskning, men en viss hoppighet vid de maximalt uppmätta värdena. Observera de ganska långa svansarna på pulssvaren.

På samma sätt som för pulssvaren från Rya gjordes en anpassning av simulerad respons



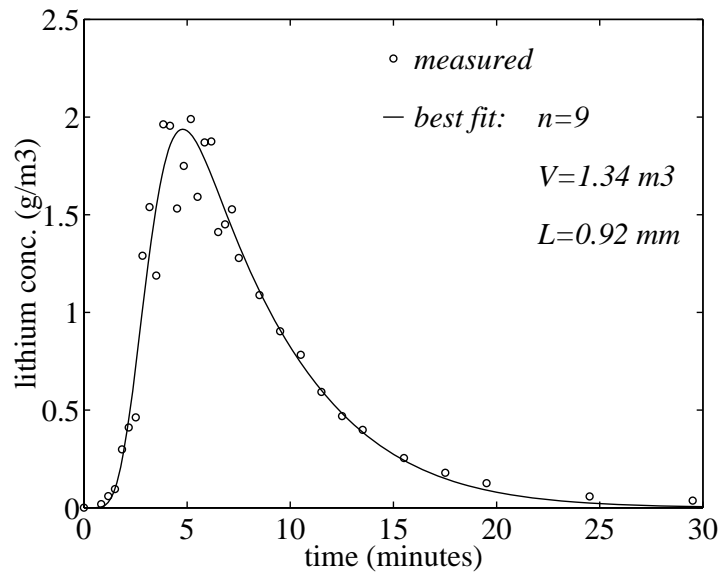
Figur 6: Uppmätta pulssvar vid $18 \text{ m}^3/\text{h}$.



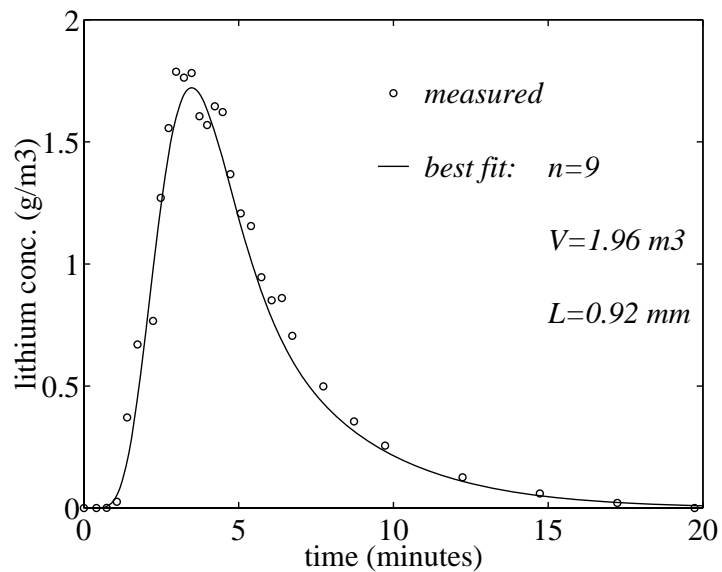
Figur 7: Uppmätta pulssvar vid $33 \text{ m}^3/\text{h}$.

till de uppmätta data. Även här sattes vatteninnehållet i biofilmen till $\epsilon = 0.3$ och n , L och volymerna V vid de två flödena valdes för att få bästa anpassning i minstakvadratmening. Resultaten presenteras i figurerna 8 och 9.

En något bättre anpassning fås om ϵ ökas något (till ca 0.35), samtidigt som filmtjockleken L minskas motsvarande. Genom att medeluppehållstiden T enligt modellen ges av den



Figur 8: Uppmätta och simulerade pulssvar vid flödet $18 \text{ m}^3/\text{h}$.



Figur 9: Uppmätta och simulerade pulssvar vid flödet $33 \text{ m}^3/\text{h}$.

totala vätskevolymen $V + \epsilon AL$ delat med flödet Q förändras dock ej de skattade volymerna av V nämnvärt [11].

Om vi delar de skattade volymerna med totala arean biofilm får vi en uppskattning av vattenskiktets tjocklek d på biofilmen. Med hjälp av dessa skattningar av vattentjockleken

kan flödes hastigheterna över biofilmen uppskattas som

$$v = \frac{Q}{A_r A_s d}$$

där A_r är tvärsnittsarean för bädden och A_s är bäddmaterialets specifika yta.

I tabell 2 redovisas de skattade värdena d och v för försöken vid Ryaverket och de vid Sjölundaverket.

Tabell 2: Skattade värden från pulssvarsförsök

Q	Rya		Sjölunda	
	7.3 l/s	14.5 l/s	18 m ³ /h	33 m ³ /h
n	10	10	9	9
L (mm)	0.64	0.64	0.92	0.92
V (m ³)	2.40	3.20	1.34	1.96
T (min)	9.6	5.7	7.9	4.3
d (mm)	0.26	0.34	0.36	0.53
v (m/s)	0.022	0.033	0.014	0.017
$Q/(A_r A_s)$ (m ² /d)	0.49	0.97	0.42	0.77
d_{lam} (mm)	0.13	0.16	0.12	0.15

Om biofilmen anses som en flat yta ger dessa flödes hastigheter Reynoldstal som medför laminärt filmflöde [5]. Enligt teorierna för sådant flöde kan vätskefilmens tjocklek bestämmas ur [3]

$$d_{lam} = \left(\frac{3\nu Q}{g A_r A_s \sin \beta} \right)^{1/3}$$

där ν är kinematiska viskositeten och β är lutningen på ytan vilken vätskan flödar över. För korsflödesmaterialen i båda pilotanläggningarna är $\beta = 60^\circ$ och viskositeten kan antas vara samma som för vatten, d v s 10^{-6} m²/s. I tabell 2 presenteras även de teoretiska tjocklekarna på filmen uträknade med denna formel och dessa värden. De teoretiska värdena på vätskefilmens tjocklek är av rätt storleksordning, men alltför låga, vilket indikerar att flödet inte är laminärt. Troliga orsaker är konstruktionen av bäddmaterialet, som skall gynna omblandning, masstransporter som påverkar flödes bilden och att biofilmens yta ej kan anses slät.

Om man jämför värdena för anläggningen vid Rya ($A_s = 226$ m²/m³) med värdena för den i Sjölanda ($A_s = 145$ m²/m³) är det anmärkningsvärda att trots jämförbara hydrauliska belastningar $Q/(A_r A_s)$ uppvisar den mycket mindre ($A = 3690$ m² jmf $A = 9320$ m²) anläggningen vid Sjölanda ungefär samma medeluppehållstider T . Modellen förklarar detta med en större vätskevolym i biofilmen samt en tjockare vätskefilm. Rent praktiskt

skulle detta kunna tolkas som att biofilmen i Sjölunda är något porösare och/eller tjockare samt har en yta som gör att vätskan som rinner genom tornet bättre hålls kvar.

Den översta biten av bäddmaterialet som går att se såg också olika ut för de två anläggningarna. Biofilmen i bädden vid Sjölunda gav intryck av att vara kraftigare, något ljusare och mer nedskitad med skräp.

Stegökning av inkommande ammoniumhalt

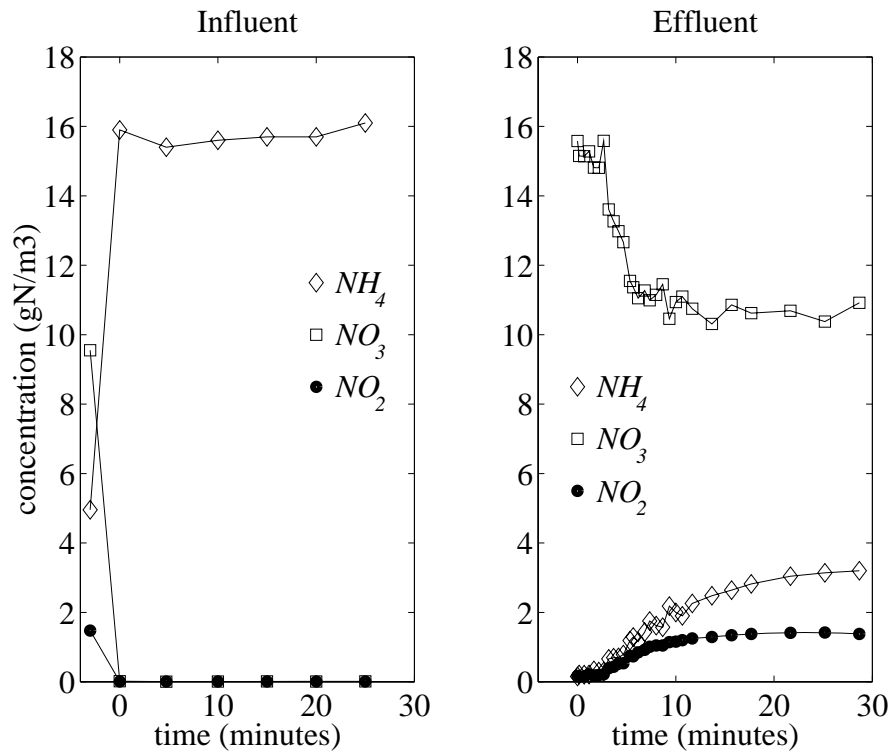
De uppmätta koncentrationerna från stegökningen presenteras i figur 10 och 11. Innan steget lades på var nitrifikationen i det närmaste fullständig med en utgående ammoniumhalt på 0.21 gN/m^3 , och en utgående nitrithalt på 0.15 gN/m^3 . När sedan steget introducerades skedde en transient ökning av både utgående ammoniumhalt och nitrithalt, se figur 10. Nitrithalten ökar något snabbare än ammoniumhalten och stabiliseras på en nivå kring 1.35 gN/m^3 .

Nitrifikationshastigheten efter det att transienterna lagt sig är anmärkningsvärt hög ($2.6 \text{ gN/m}^2\text{d}$) jämfört med den som typiskt gäller för anläggningen på Rya ($1.5 \text{ gN/m}^2\text{d}$).

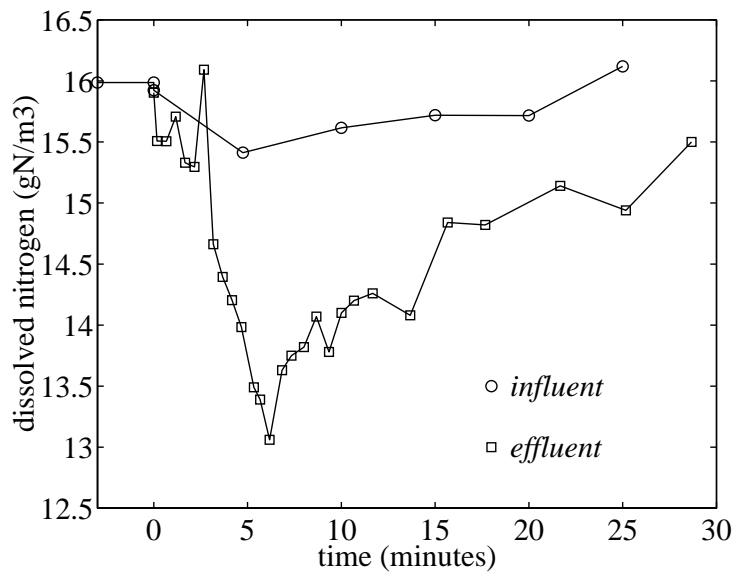
Utan att göra jämförelser med simuleringar visar kurvorna i figurerna 10 och 11 ett ej väntat beteende. Genom att ammonium övergår till nitrat via nitrit borde nitrithalten ej öka tidigare/snabbare än ammoniumhalten. Dessutom visar kurvan för totalkväve i utgående vatten ett oväntat beteende. Om det lösta kvävet förekommer endast i någon av formerna ammonium, nitrit eller nitrat bör mängden löst totalkväve (NH_4^+ och NO_x^-) vara oförändrat i utgående vatten om inkommande totalkväve ej ändras. Att så är fallet för de två biobäddarna stationärt när alla inkommande kvävekoncentrationerna är konstanta stöds av att totalkoncentrationen löst kväve är den samma i inkommande och utgående ur både BB1 och BB2 innan försöket. När transienterna efter steget planat ut är totalkoncentrationen också ungefär den samma i inkommande och utgående vatten för BB2. Nedgången i utgående totalkväve efter steget kan med stor sannolikhet ej förklaras med mätfel. Minskningen kan då tänkas ha två orsaker. Antingen avgår kväve i någon ej uppmätt form under de transienta förhållandena eller så sker en ökad upplagring av kväve i bädden efter steget trots att totalkoncentrationen kväve in till bädden är i stort sett oförändrad.

Eftersom ammoniumbelastningen är den enda kvävekällan som ökar och det är ammoniumkoncentrationen som ökar långsammare än väntat i utgående vatten ligger det nära till hands att det är ammonium som av någon anledning ackumuleras i bädden.

På samma sätt som försöken vid Ryaverket jämfördes med simuleringar av modellen, jämförs i figur 12 de uppmätta ammoniumkoncentrationerna med simulerade. Vid simuleringen har de från pulssvaren skattade värdena på V , L och n använts. Parametrarna

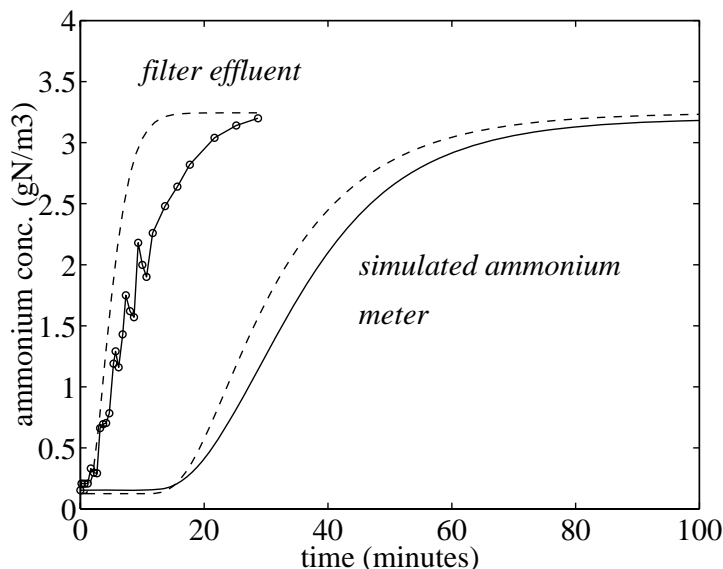


Figur 10: Uppmätta koncentrationer vid steg ($t = 0$) i inkommande ammoniumhalt.



Figur 11: Totalkoncentration av löst kväve ($NH_4^+ + NO_2^- + NO_3^-$) vid steg i inkommande ammoniumhalt.

Y och μ_m är tagna från litteraturen och bakteriekoncentrationen X har valts så att simulerade och uppmätta koncentrationer överensstämmer 30 minuter efter att steget lagts på. Den uppmätta responsen på steget är uppenbart långsammare än modellens. I figuren finns även de koncentrationer som den kontinuerliga ammoniummätaren på Rya skulle visat för dessa stegsvar. Avvikelsen mellan simulerade och uppmätta koncentrationer är så pass stor att detta skulle visat sig tydligt trots dynamiken i mätarna.



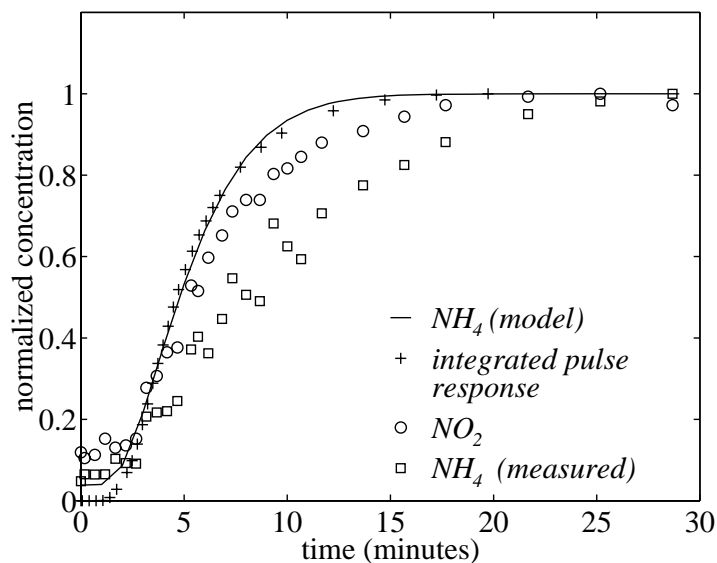
Figur 12: Utgående ammoniumhalter efter stegökningen i inkommande ammoniumhalt baserade på modellen av biobädden (streckade kurvor) och på mätdata (heldragna kurvor).

För linjära system gäller att stegsvar är proportionella mot integralen av pulssvaren. I modellen finns de enda olinjariteterna i reaktionsuttrycket. Detta skulle även gälla om man släppte på många av antagandena i modellen.

För att få en uppskattning på skillnaderna mellan ett integrerat pulssvar och stegsvaren jämförs i figur 13 de normaliserade responserna i nitrithalt, uppmätt och simulerad ammoniumhalt, samt integralen av pulssvaret.

Som tidigare noterats är svaret i ammoniumhalt långsammare än det i nitrithalt, men även den responsen är långsammare än det integrerade pulssvaret som i sin tur är något långsammare än det simulerade stegsvaret i ammoniumkoncentration.

Att responsen i nitrithalt är något långsammare än den (simulerade) i ammoniumkoncentration känns naturligt då först skall ammoniumet in i biofilmen för att oxideras till nitrit och sedan skall nitriten diffundera ut ur biofilmen. Stationärt har man funnit att utgående nitrithalt kan beskrivas som ett mätnadsuttryck m a p utgående ammoniumkoncentration [4]. Om ett sådant skulle appliceras skulle detta stödja en långsammare respons för nitrit än för ammonium.



Figur 13: Normaliserade stegsvar vid stegökning i inkommande ammoniumhalt.

Att modellen ger ett något snabbare svar än det integrerade pulssvaret beror på att reaktionshastigheten ökar något med ökande ammoniumkoncentration. Ju mer reaktionshastigheten ökar med ammoniumhalt desto långsammare blir ökningen i utgående ammoniumkoncentration. För att responsen skulle kunna förklaras med uttrycket för reaktionshastigheten skulle det krävas ett uttryck där hastigheten minskar med ökande ammoniumhalt, vilket strider mot alla tidigare observationer.

Att skillnaderna mellan responsen i ammoniumhalt och pulsvaret i litiumhalt skulle bero på skillnader i diffusionskoefficient är ej troligt. Litteraturvärdena som använts för dessa är i samma storleksordning för litium och ammonium, men oavsett detta är modellen ej särskilt känslig för värdena på denna parameter.

Några tänkbara förklaringar till skillnaderna i respons och variationen i utgående totalkväve är:

- Mätningarna av ammonium är behäftade med systematiska fel. Tyvärr analyserades utgående vattenprover i den ordning de togs. Analysen är gjord i en spektrofotometer där proverna pumpas in i en kuvett samtidigt som det tidigare provet då trycks ut. Om ganska stora rester blir kvar av det tidigare provet, till exempel p g a för långsam pumpning, skulle det resultera i en skenbart långsammare respons. Enligt Ann Mari Thorner på VA-verket i Malmö, som utförde analyserna är detta ej troligt då det borde uppdagats i samband med andra analyser med mycket varierande halter. Om maskinen fungerar som den skall är korrelationen mellan prover p g a metoden försumbara vid dessa halter.

- Det finns kraftiga olinjariteter i processen. Samtliga publicerade experiment jag kommit i kontakt med visar att processen uppvisar mycket svaga olinjariteter i steady-state. Vid höga ammoniumkoncentrationer är nitrifikationshastigheten ej beroende av ammoniumhalten. Detta svarar mot att också reaktionshastigheten i filmen är oberoende av ammoniumkoncentrationen. Vid låga halter är nitrifikationshastigheten proportionell mot roten ur ammoniumhalten vilket i sin tur svarar mot en reaktionshastighet som är proportionell mot koncentrationen. Vid halter mellan dessa extremer sker en mjuk övergång dem emellan. Dessa observationer stödjer användandet av Monoduttrycket (1).

Detta innebär dock ej att det inte finns olinjariteter som endast visar sig under transienta förhållanden, men förekomsten av kraftiga sådana effekter talar emot den goda överensstämmelsen mellan experiment och teori för den mycket liknande anläggningen vid Rya.

- Det finns icke modellerade fenomen som gör att processen reagerar oväntat på ändringar i ammoniumhalt jämfört med spårämnet litium. Minskningen av totalkväve i utgående vatten talar för en ackumulation av ammonium i bädden. En tänkbara orsak är att en del av ammoniumet adsorberas på biofilmens yta och/eller i biofilmen. Det har t ex observerats att ganska stora mängder ammonium kan adsorberas i aktivt slam [6]. Om mängden ammonium som adsorberas ökar med ammoniumhalten skulle detta ge en ackumulation av ammonium. Det ammonium som ej adsorberas nitrifieras i filmen till nitrit, vilket skulle förklara den snabbare ökningen i nitritkoncentration.

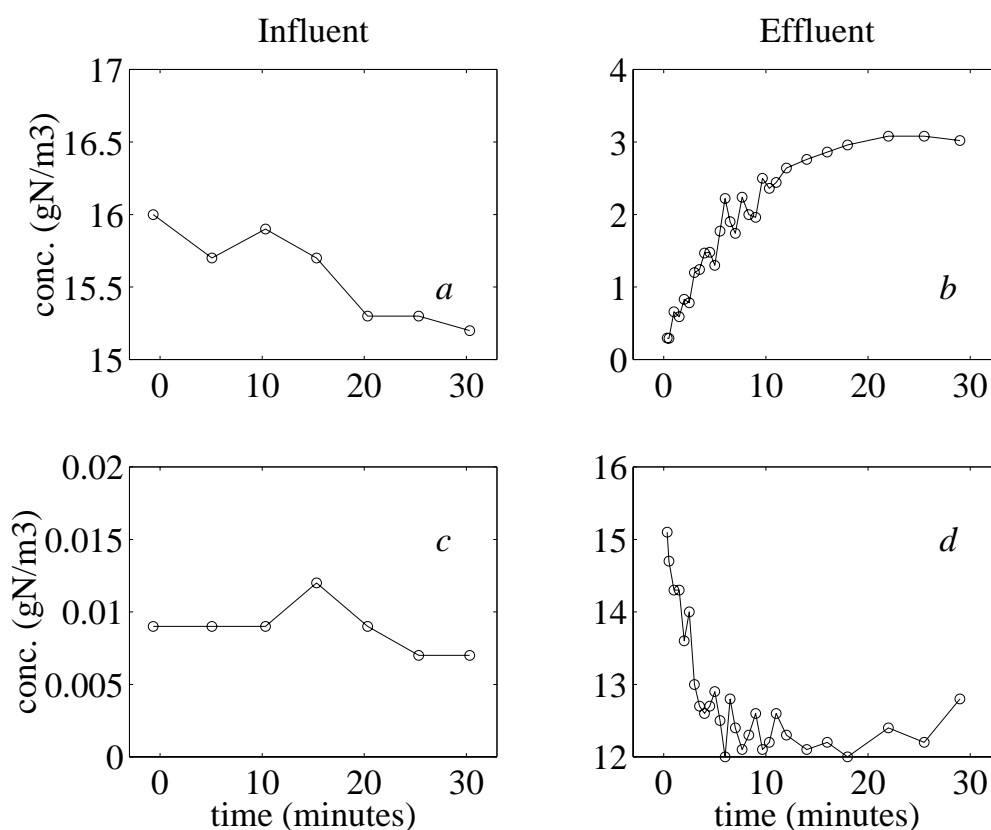
Utgående från minskningen i totalkväve i utgående vatten skulle den totala ökningen i ackumulerat/adsorberat ammonium vara ungefär 20 gN. Det motsvarar 6 mg kväve per kvadratmeter biofilm, vilket inte känns orimligt med tanke på att i aktivt slam har man observerat att 0.4-0.5 mg $\text{NH}_4\text{-N/gSS}$ adsorberats [6].

Stegsvarsförsöket vid Rya utfördes på ett sätt som gav samma effekter på inkommande vatten som stegsvarsförsöket vid Sjölanda: Ökningen i ammoniumhalt skedde samtidigt som alkaliniteten ökade och nitrat halt och nitrit halterna sjönk till nära noll. Vid samtliga försök hade ammoniumbelastningen hållits på den låga nivån i nära ett dygn innan stegökningarna.

Om det skedde en ökad adsorption vid anläggningen i Sjölanda, men ej vid anläggningen vid Rya, torde detta orsakas av skillnader i vattenkvalitet och biofilm. Bäddarna har drivits med ungefär samma hydrauliska belastning och nitrifikationshastigheten har varit ungefär densamma under den tid anläggningarna har varit i drift. . Eftersom de båda anläggningarna tar vatten från verkens utgående vatten, som skall möta samma krav, är inkommande vatten också av likartad sammansättning m a p de ämnen som mäts. De största skillnaderna är att vattnet i Göteborg är mycket mjukt, har låg alkalinitet och lågt pH. Slamåldern vid Sjölanda är/var också något längre än den vid Rya vilket ger annorlunda polymerer i vattnet och kanske därför

även i biofilmen. Allt detta är faktorer som kan påverka adsorptionsförmågan.

Att minskningen i utgående totalkväve skulle bero på att kväve transient avgår i någon form som ej mätts, t ex lustgas, skulle förklara endast detta fenomen men ej den långsamma responsen i ammoniumhalt.



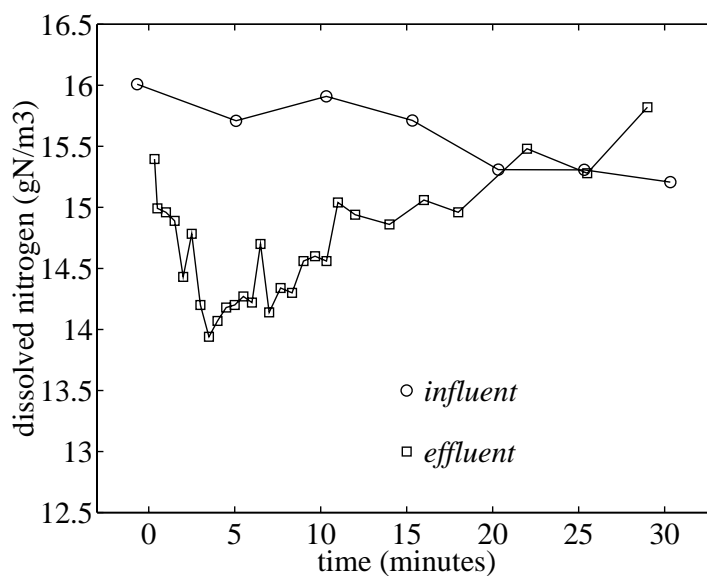
Figur 14: Uppmätta koncentrationer (o) vid steg i inkommande flöde: ammonium (a och b) samt nitrit plus nitrat (c och d).

Stegökning i inkommande flöde

Vid detta försök uppmättes endast halterna av ammonium och nitrit plus nitrat. Dessa presenteras i figur 14. Detta steg gav ungefär samma stegökning i ammoniumbelastning som steget i ammoniumhalt och ungefär samma stationära nitrifikationshastighet. Tyvärr är det svårt att göra några direkta jämförelser mellan de transienta förloppen i de två försöken genom att förändringarna i flödet i utloppet från bädden är okända. Dock kan man notera att ökningen i utgående ammoniumhalt börjar i stort sett omedelbart efter ökningen av flödet. Samtidigt sker en minskning av utgående nitrat. Detta indikerar att direkt efter flödeshöjningen passerar en del av vattnet mycket snabbt genom bädden,

men genom att nitrathalten inte ökar direkt efter den första minskningen tyder detta på flödet inte stabiliseras på den höga nivån direkt. Perioden med relativt konstant nitrathalt i det utgående vattnet kan i så fall förklaras med att den ökade nitratproduktionen tas ut av det ökade flödet.

I figur 15 visas de uppmätta totalkoncentrationerna av löst kväve (NH_4^+ och NO_x^-). Även dessa kurvor visar ett liknande transient förlopp som vid ökningen av inkommande ammoniumhalt.



Figur 15: Uppmätta totalkoncentrationer av löst kväve efter steg i inkommande flöde.

Slutsatser

Pulssvaren som utförts visar att medeluppehållstiden, till skillnad från de flesta reaktorer, inte minskar omvänt proportionellt mot flödet. Detta kan förklaras av att bulkvolymen ökar med ökat flöde. Jämförelser mellan data och en modell indikerar att flödet ej är laminärt, samt att volymen bulkvatten ökar när flödet ökas.

Försöken med stegökningar i inkommande ammoniumhalt och i flöde gav mjuka responser i samtliga uppmätta ämnen. Ingen översläng i nitrithalt kunde observeras, vilket kunde tänkas ske om det andra steget i nitrifikationen inte hänger med vid en ökad nitritproduktion.

Simuleringar med en modell av den snabba dynamiken i biobäddar stämmer bra överens med pulssvars och stegsvarexperiment som utförts på pilotskalanläggningen vid Ryaverket. Samma modell kan även beskriva pulssvarexperimenten utförda vid Sjölundaverket.

För stegsvarfsörsöken vid Sjölanda ger modellen dock en alltför snabb respons i utgående ammoniumhalt, när inkommande halt ökades. Förutsatt att detta inte beror på mätfel eller felaktigt utförande, tyder detta på att det sker en ackumulation av ammonium i bädden när bulkkoncentrationerna ökar. Motsvarande fenomen kunde inte observeras för försöken vid Rya.

Referenser

- [1] I. Andell, H. Aspegren, and B. Andersson. Macrofauna in nitrifying trickling filters. Technical report, VA-verket Malmö, 205 80 Malmö, 1993.
- [2] H. Aspegren and B. Andersson. Nitrifying trickling filters - a pilot plant study in malmö. Technical report, VA-verket Malmö, 1994.
- [3] R. B. Bird, W. E. Steward, and E. N. Lightfoot. *Transport phenomena*. Wiley, New York, 1960.
- [4] W. Gujer and M. Boller. Design of a nitrifying tertiary trickling filter based on theoretical concepts. *Wat. Res.*, 20(11):1353–1362, 1986.
- [5] V. G. Levich. *Physiochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- [6] P. H. Nielsen. Adsorption of ammonium to activated sludge. *Wat. Res.*, 30(3):762–764, 1996.
- [7] D. V. Vayenas and G. Lyberatos. A novel model for nitrifying trickling filters. *Wat. Res.*, 28(6):1275–1284, 1994.
- [8] D. V. Vayenas, S. Pavlou, and G. Lyberatos. Development of a dynamic model describing nitrification and nitrification in trickling filters. *Wat. Res.*, 31(5):1135–1147, 1997.
- [9] O. Wanner and W. Gujer. Competition in biofilms. *Wat. Sci. Tech.*, 17:27–44, 1984.
- [10] T. Wik. Modelling dynamics of nitrifying trickling filters and ammonium meters. In *Proceedings FAB'97*, Gent, Belgium, September 25-26 1997.
- [11] T. Wik and C. Breitholtz. Transfer functions and dynamic responses for catalytic and biofilm reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 1997. submitted.
- [12] T. Wik and C. Lindeborg. Modelling the dynamics of a trickling filter for waste water treatment. In *3rd IEEE Conf. on Control Appl.*, pages 1035–1040, Glasgow, UK, August 24th-26th 1994.
- [13] T. Wik, A. Mattsson, E. Hansson, and C. Niklasson. Nitrification in a tertiary trickling filter at high hydraulic loads. *Wat. Sci. Tech.*, 32(8):185–192, 1995.

Appendix

Kalibrering av pumparna

Tabell 3: Pumpdata för BB1

Frekvens (Hz)	Volym (l)	Tid (min)	Flöde (m ³ /h)
40.1	986.9	1.48.44	32.763
32.0	986.9	2.17.96	25.753
25.0	986.9	2.58.60	19.893

Tabell 4: Pumpdata för BB2

Frekvens (Hz)	Volym (l)	Tid (min)	Flöde (m ³ /h)
40.0	997.1	1.48.00	33.237
40.0	986.9	1.47.71	32.985
32.0	986.9	2.14.90	26.337
24.0	980.8	3.01.17	19.490

Minstakvadratanpassning av en linje till dessa data ger för BB1

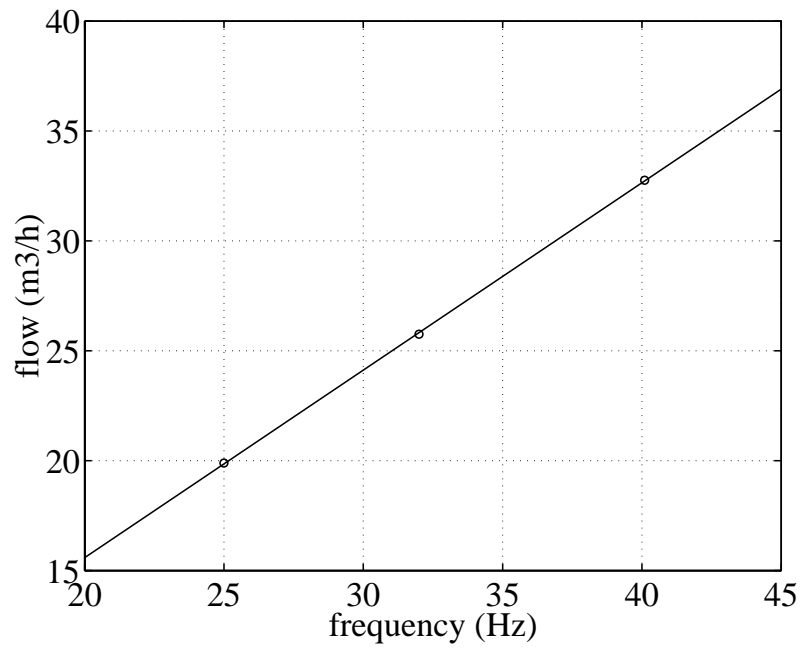
$$q = -1.4614 + 0.8527f$$

och för BB2

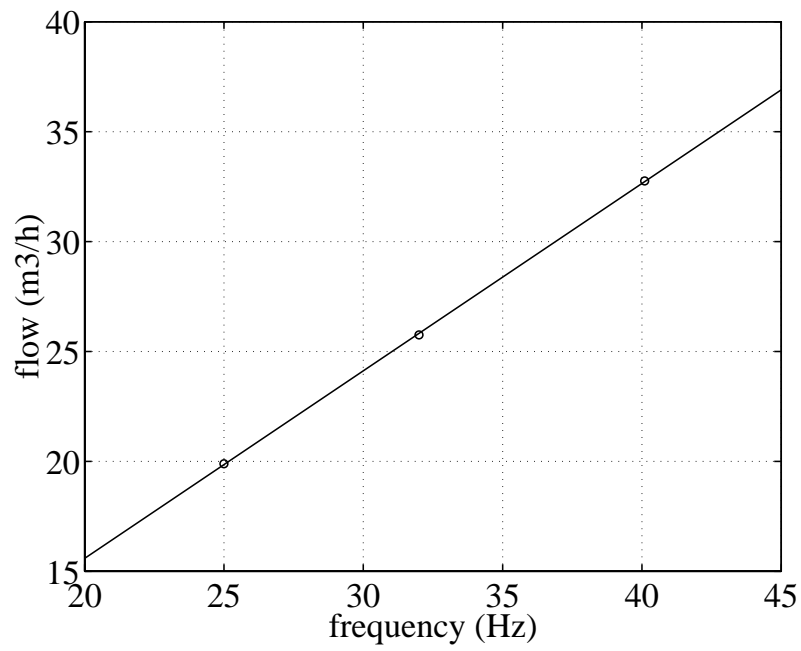
$$q = -0.9183 + 0.8509f$$

där q är flödet i m³/h och f är frekvensen i Hz.

I figurerna 16 och 17 visas anpassningarna till de uppmätta värdena.



Figur 16: Kalibreringskurva för BB1.



Figur 17: Kalibreringskurva för BB2.

Data från pulssvarexperimenten

Vid båda försöken tillsattes med en spruta i sugsidan på pumpen 60 ml av en lösning med koncentrationen 450g LiCl per liter vatten, vilket gav 4.42g tillsatt Li. I tabell 5 finns de uppmätta värdena tabellerade. Observera att tiderna ej är korrigerade för dödtiden mellan pumpen och flödesfördelaren. Dödtiden beräknas till 29.5 s vid det lägre flödet och 16.1 s vid det högre flödet.

Kommentarer till försöket vid det lägre flödet

Försöket vid det lägre flödet startade kl 15.26 (motsvarar tiden $t = 0$ i tabellen). Frekvensen 22.2 Hz (motsvarar $q = 17.97 \text{ m}^3/\text{h}$ enligt pumpkurvan) hade varit inställt sedan kl 14.00, med undantag för tiden mellan 14.40 och 14.50 då frekvensen var 35 Hz på grund av problem med dåligt sug i tillsättningsmynningen på pumpen. Första mätningen gjordes på utgående vatten 2 minuter innan steget. Vattentemperaturen var 15.0°C i snitt under försöket.

Kommentarer till försöket vid det högre flödet

Försöket vid det högre flödet startade kl 13.37 (motsvarar tiden $t = 0$ i tabellen). Frekvensen 40.0 Hz (motsvarar $q = 33.12 \text{ m}^3/\text{h}$ enligt pumpkurvan) hade varit inställt sedan kl 13.00 och dessförinnan var frekvensen 35 Hz. Första mätningen gjordes på utgående vatten 3 minuter innan steget. Vattentemperaturen var 15.0°C i snitt under försöket.

Tabell 5: Data från pulssvarsförsöken på BB2 den 12:e maj

$f = 22.2$ Hz		$f = 40.0$ Hz	
Tid (s)	Konc (mg Li/l)	Tid (s)	Konc (mg Li/l)
-120	0.014	-240	0.016
30	0.011	20	0.014
60	0.010	40	0.016
80	0.033	60	0.017
100	0.074	80	0.042
120	0.110	100	0.387
140	0.313	120	0.687
160	0.425	135*	0.013*
180	0.476	150	0.783
200	1.304	165	1.287
220	1.553	180	1.573
240	1.202	195	1.803
260	1.977	210	1.779
280	1.969	225	1.798
300	1.546	240	1.621
320	1.764	255	1.585
340	2.004	270	1.662
360	1.606	285	1.638
380	1.884	300	1.384
400	1.889	320	1.223
420	1.425	340	1.171
440	1.465	360	0.962
460	1.542	380	0.867
480	1.293	400	0.876
540	1.102	420	0.722
600	0.917	480	0.515
660	0.797	540	0.371
720	0.607	600	0.272
780	0.483	750	0.142
840	0.413	900	0.076
960	0.269	1050	0.038
1080	0.193	1200	0.016
1200	0.140		
1500	0.072		
1800	0.050		

* Denna mätning används ej

Data från stegökningen i inkommande ammoniumhalt

Försöket utfördes på förmiddagen den 13:e maj. Sedan kvällen innan var biobäddarna seriekopplade med frekvenserna 43.6 Hz för BB1 (35.7 m³/h) och 40.0 Hz (33.1 m³/h) för BB2. Stegökningen genomfördes morgonen den 13:e maj kl 08.49.15 (tiden $t = 0$). Tre minuter innan togs proverna på inkommande vatten. Vatten temperaturen var under försöket 15.5°C.

Samtliga prover togs i 500 ml flaskor. Ungefär 250 ml ur varje prov filtrerades och hälldes upp i två st 100 ml provflaskor. Den ena av dessa frystes ned ca kl 12.00 och den andra fördes till Bulltofta vattenlaboratorie för nitritanalys som utfördes ca kl 13.00. De frysta proverna tinades upp och analyserades m a p ammonium och nitrit plus nitrat den 29:e maj.

I tabellerna 6 till 9 visas resultaten av analyserna som gjordes på de tagna proverna. Observera att tidsangivelserna ej är kompenserade för dödtiden på 19.7 s från recirkulationspunkten.

Tabell 6: Mätningar på inkommande vatten före steg

NO_2^- (gN/m ³)	NH_4^+ (gN/m ³)	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (gN/m ³)
1.47	4.88	11.1
1.47	5.20	10.9
1.50	4.78	11.1

Tabell 7: Mätningar på utgående vatten före steg

NO_2^- (gN/m ³)	NH_4^+ (gN/m ³)	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (gN/m ³)
0.171	0.163	15.8
0.167	0.144	15.7

Tabell 8: Mätningar på inkommande vatten efter steg

Tid (s)	NO_2^- (gN/m ³)	NH_4^+ (gN/m ³)	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (gN/m ³)
0	0.0075	15.9	0.023
285	0.0078	15.4	0.012
600	0.0080	15.6	0.016
900	0.0078	15.7	0.019
1200	0.0076	15.7	0.016
1500	0.0076	16.1	0.019

Tabell 9: Mätningar på utgående vatten efter steg

Tid (s)	NO_2^- (gN/m ³)	NH_4^+ (gN/m ³)	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (gN/m ³)
30	0.149	0.208	15.3
60	0.160	0.206	15.3
90	0.216	0.208	15.5
120	0.185	0.330	15.0
150	0.193	0.296	15.0
180	0.216	0.292	15.8
210	0.394	0.662	14.0
240	0.435	0.694	13.7
270	0.518	0.704	13.5
300	0.535	0.784	13.2
340	0.751	1.19	12.3
360	0.732	1.29	12.1
390	0.848	1.16	11.9
430	0.926	1.43	12.2
460	1.01	1.75	12.0
500	1.05	1.62	12.2
540	1.05	1.57	12.5
580	1.14	2.18	11.6
620	1.16	2.00	12.1
660	1.20	1.90	12.3
720	1.25	2.26	12.0
840	1.29	2.48	11.6
960	1.34	2.64	12.2
1080	1.38	2.82	12.0
1320	1.41	3.04	12.1
1530	1.42	3.14	11.8
1740	1.38	3.20	12.3

Data från stegökningen i inkommande flöde

Vid detta försök, som utfördes på eftermiddagen den 13:e maj var de två bäddarna parallellkopplade. Frekvensen till BB2 var satt till 22.2 Hz sedan kl 09.20 och ändrades till 40.0 Hz kl 13.48 ($t = 0$). Vattentemperaturen var under försöket 16.3°C.

Proverna togs direkt i 100 ml flaskor som frystes ned kl 14.40 utan att ha filtrerats för att sedan tinas och analyseras den 29:e maj vid Bulltofta.

I tabellerna 10 och 11 presenteras resultaten av mätningarna. Observera att tiderna ej är kompenserade för en dödtid på ca 19.7 sekunder som det tog från platsen där inkommande vatten mättes till toppen på biobädden.

Tabell 10: Mätningar på inkommande vatten efter steg

Tid (s)	NH_4^+ (gN/m ³)	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (gN/m ³)
-60	16.0	0.009
285	15.7	0.009
600	15.9	0.009
900	15.7	0.012
1200	15.3	0.009
1500	15.3	0.007
1800	15.2	0.007

Tabell 11: Mätningar på utgående vatten efter steg

Tid (s)	NH_4^+ (gN/m ³)	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (gN/m ³)
20	0.296	15.1
30	0.292	14.7
60	0.660	14.3
90	0.590	14.3
120	0.830	13.6
150	0.784	14.0
180	1.20	13.0
210	1.24	12.7
240	1.47	12.6
270	1.48	12.7
300	1.30	12.9
330	1.77	12.5
360	2.22	12.0
390	1.90	12.8
420	1.74	12.4
460	2.24	12.1
500	2.00	12.3
540	1.96	12.6
580	2.50	12.1
620	2.36	12.2
660	2.44	12.6
720	2.64	12.3
840	2.76	12.1
960	2.86	12.2
1080	2.96	12.0
1320	3.08	12.4
1530	3.08	12.2
1740	3.02	12.8